



<p>(51) 国際特許分類 G11B 7/26, 7/24, B41M 5/26, C23C 14/34</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/47142</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月22日 (22.10.98)</p>												
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01715</p> <p>(22) 国際出願日 1998年4月15日 (15.04.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/99113</td> <td>1997年4月16日 (16.04.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/266919</td> <td>1997年9月30日 (30.09.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/283087</td> <td>1997年9月30日 (30.09.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/348114</td> <td>1997年12月17日 (17.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小川周一郎(OGAWA, Shuichiro)[JP/JP] 〒416-0933 静岡県富士市中丸660-2 Shizuoka, (JP) 竹口圭吾(TAKEGUCHI, Keigo)[JP/JP] 藤井 昌(FUJII, Atsushi)[JP/JP] 〒416-0934 静岡県富士市鮫島351-1 旭化成誠和寮 Shizuoka, (JP)</p>		特願平9/99113	1997年4月16日 (16.04.97)	JP	特願平9/266919	1997年9月30日 (30.09.97)	JP	特願平9/283087	1997年9月30日 (30.09.97)	JP	特願平9/348114	1997年12月17日 (17.12.97)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 森 哲也, 外(MORI, Tetsuya et al.) 〒101-0045 東京都千代田区神田鍛冶町三丁目7番地 村木ビル8階 日栄国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平9/99113	1997年4月16日 (16.04.97)	JP												
特願平9/266919	1997年9月30日 (30.09.97)	JP												
特願平9/283087	1997年9月30日 (30.09.97)	JP												
特願平9/348114	1997年12月17日 (17.12.97)	JP												
<p>(54) Title: <b>PROCESS FOR PRODUCING OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM PRODUCED BY THE PROCESS</b></p> <p>(54) 発明の名称 光学情報記録媒体の製造方法、およびこの方法で製造された光学情報記録媒体</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An optical information recording medium which can eliminate the necessity for the initialization step. A crystallization-accelerating layer (3) comprising a given material is formed over a substrate (1) on one side thereof, and a recording layer (4) comprising a Ge-Sb-Te alloy is formed directly on the layer (3). Since the recording layer (4) crystallizes immediately after film formation, no initialization step is necessary for the optical information recording medium obtained. Examples of the material of the crystallization-accelerating layer firstly include substances having a face-centered cubic lattice crystal structure. Examples thereof secondly include tellurium-free substances having a rhombohedral lattice crystal structure. An especially preferred crystallization-accelerating layer is a discontinuous film in the form of a layer of islands made of a material comprising bismuth and/or a bismuth compound. Incorporating nitrogen into the crystallization-accelerating layer provides an optical information recording medium which need not be initialized and has excellent suitability for repeated use.</p> <div data-bbox="889 1339 1409 1896"> </div>														

(57)要約

初期化工程を不要とすることができる光情報記録媒体を提供する。

基板(1)の一方の面に所定の材料からなる結晶化促進層(3)を設け、その直上にGe-Sb-Te系合金からなる記録層(4)を成膜する。これにより、成膜直後の記録層(4)が結晶状態となるため、得られた光情報記録媒体に対して初期化工程を行う必要がない。

結晶化促進層をなす材料としては、第1に、結晶構造が面心立方格子系であるものが挙げられる。第2に、結晶構造が菱面体格子系であって且つTeを含有しないものが挙げられる。特に、結晶化促進層として、ビスマス(Bi)および/またはビスマス(Bi)化合物を含む材料により形成された島状の不連続膜を設けることが好ましい。また、結晶化促進層に窒素を含有させることにより、初期化が不要であって、繰り返し特定にも優れた光情報記録媒体が得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダッド・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NZ	ニュー・ジーランド		
CM	カメルーン	JP	日本	PL	ポーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
CZ	チェコ	KR	韓国	SD	スーダン		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ				

・明 細 書 ・

光学情報記録媒体の製造方法、およびこの方法で製造された光学情報記録媒体

技術分野

- 5        本発明は、照射光の強度に応じて結晶状態と非晶質状態との間の相変化がなされる記録層を備えた相変化型の光情報記録媒体に関し、特に、初期化工程を不要にできる光情報記録媒体の製造方法に関する。

背景技術

- 10        近年、光情報記録媒体は、膨大な量の情報を記録・再生・消去する手段として盛んに研究開発が行われている。特に、記録層が結晶質と非晶質との二状態間で可逆的に相変化することを利用して情報の記録・消去を行ういわゆる相変化型光ディスクは、レーザー光のパワーを変化させるだけで古い情報を消去しながら同時に新たな情報を記録すること（以下「オーバーライト」と称する）が出来るという利点を有していること
- 15        から、有望視されている。

- このオーバーライト可能な相変化型光ディスクの記録材料としては、低融点でかつレーザー光の吸収効率の高い  $\text{In-Sn}$  系合金（「Appl. Phys. Lett. 第50巻、667ページ、1987年」参照）や  $\text{In-Sb}$
- 20        - $\text{Te}$ （「Appl. Phys. Lett. 第50巻、16ページ、1987年」参照）、 $\text{Ge-Te-Sb}$ 合金（日本国特開昭62-53886公報参照）等のカルコゲン合金が主として用いられている。

      一方、これらのカルコゲン合金を用いて実際に記録・消去を行う場合は、記録・消去時の熱による基板の変形を防止したり、記録層の酸化や

案内溝に沿っての物質移動あるいは変形を防止するために、通常、記録層の直下と直上のいずれか一方または双方に、金属あるいは半金属の酸化物、炭化物、フッ化物、硫化物、および窒化物から選ばれた少なくとも一種類からなる誘電体層を設けている。

5       そして、カルコゲン合金からなる記録層と、記録層の直下および／または直上に設けた誘電体層と、記録層の基板側とは反対側に設けた冷却層を兼ねた反射層（例えばAl合金）を透明基板上に備えた三層または四層構造のものが、記録・消去特性の点で好適であるために相変化型光ディスクの主流となっている。

10       通常の相変化型光ディスクは、記録層に記録パワーのレーザビームを照射して融点以上の温度に加熱した後急冷することにより、記録層材料が非晶質化されて記録マークが形成され、消去パワーのレーザビームを照射して結晶化温度以上に加熱した後徐冷することにより、記録層材料が結晶化されて記録マークが消去される。

15       このような相変化型光ディスクは、スパッタリング法や蒸着法等により各層をなす薄膜を基板に対して順次形成することによって作製されるが、成膜直後の記録層が非晶質状態にあるため、レーザビームを照射して全面を結晶化した後に出荷される。この工程は一般に初期化工程と称される。

20       しかしながら、この初期化工程は、最も効率の良いレーザビーム照射法によっても、直径120mmの光ディスク全体を初期化するために1分弱の時間を要し、光ディスクを製造する上でコスト上昇の原因となっている。すなわち、光ディスクの各製造工程で一枚の処理にかかる時間（タクト時間）を考えた時、初期化工程にかかる時間は基板の成形工程  
25       や成膜工程と比較して長い。したがって、例えば成膜工程のタクト時間が8秒である場合に、初期化工程への移行時のタイムロスをなくすため

には、非常に高価な初期化装置が少なくとも6～7台は必要となる。その結果、初期化工程を行うことで光ディスクの製造コストが高くなっている。

5 初期化工程にかかる時間を短縮する方法としては、例えば日本国特開平5-342629号公報に、結晶化し易い連続膜あるいは島状の不連続膜からなる補助層を、記録層に接して設けることが記載されている。また、この補助層の構成材料としては、テルル（Te）、セレン（Se）、またはTeとSeとを含む化合物が挙げられている。

10 しかしながら、上述のTe、Se、またはTeとSeとを含む化合物からなる補助層を記録層に接して設ける方法では、記録層の初期化にかかる時間を短縮することはできるが、補助層と記録層の両方が極端に結晶成長しやすい材料からなる場合を除いて、原則的に初期化工程を不要にすることはできない。

15 本発明の課題は、初期化工程を不要にすることのできる光情報記録媒体を提供することにある。

#### 発明の開示

20 本発明は、基板の一方の面に、ゲルマニウム（Ge）、アンチモン（Sb）、およびテルル（Te）を主成分とする材料（以下「Ge-Te-Sb系合金」と称する）からなる記録層を有する光情報記録媒体の製造方法において、基板の一方の面に、結晶構造が面心立方格子系である材料からなる結晶化促進層を設けた後、この結晶化促進層の直上に記録層を成膜することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法を提供する。この方法によれば、成膜直後の記録層が結晶状態となる。

25 Ge-Te-Sb系合金は、結晶相として面心立方格子系結晶構造と六方晶系結晶構造の2形態を取り、非晶質状態から温度を上げていくと

面心立方格子、六方晶の順に相変化することが知られている。本発明では、記録層と同じ面心立方格子系の結晶構造を有する結晶化促進層の存在により、記録層は成膜時に容易に結晶化される。

面心立方格子系の結晶構造としては、面心立方格子、面心正方格子、  
 5 ダイヤモンド形構造、CuAu形規則格子、CuPt形規則格子、Ni<sub>2</sub>Cr形規則格子、Cu<sub>3</sub>Au形規則格子、Ni<sub>4</sub>Mo形規則格子、Ag<sub>3</sub>Mg形規則格子、Ni<sub>3</sub>V形規則格子、Cu<sub>3</sub>Pd形規則格子、Au<sub>3</sub>Mn形規則格子、NaCl形構造、NaTl形構造、ZnS形構造、CaF<sub>2</sub>形構造、FeS<sub>2</sub>形構造、クリストバライト高温形構造、Laves相MgCu<sub>2</sub>形構造、Cu<sub>3</sub>Au形構造、Al<sub>3</sub>Ti形構造、  
 10 Cu<sub>2</sub>AlMn形構造、Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>形構造、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>構造およびこれらの侵入型固溶体、置換型固溶体などがある。

本発明はまた、基板の一方の面に、ゲルマニウム(Ge)、アンチモン(Sb)、およびテルル(Te)を主成分とする材料からなる記録層  
 15 を有する光情報記録媒体の製造方法において、基板の一方の面に、結晶構造が菱面体格子系であって、且つテルル(Te)を含有しない材料からなる結晶化促進層を設けた後、この結晶化促進層の直上に記録層を成膜することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法を提供する。この方法によれば、成膜直後の記録層が結晶状態となる。

20 本発明においては、結晶化促進層の結晶構造と記録層の結晶構造との格子不整合の絶対値が8%以下であることが好ましい。ここで、格子不整合は以下の(a)式で表される。

$$\text{格子不整合}(\%) = ((B - A) / A) \times 100 \cdots (a)$$

(ただし、

25 A ; 記録層が面心立方格子系の結晶である時の<110>方向の原子間隔

B ; 結晶化促進層が結晶化したときの原子間隔のうち、前記Aとの差が最も小さい原子間隔。面心立方格子系の場合は、一般に $\langle 100 \rangle$ 方向または $\langle 110 \rangle$ 方向の原子間隔となる。)

5 上記(a)式において、2種類以上の元素からなる結晶の場合には、異種原子同士の距離を原子間隔としてよい。また、上記(a)式のA、Bの値が大きく異なるときは、結晶化促進層の原子間隔Bを原子間距離の整数倍または整数分の1としてもよい。

格子不整合の範囲は $-4.5 \sim +8\%$ がより好ましく、 $-3 \sim +7\%$ がさらに好ましい。

10 結晶構造が面心立方格子系であって、且つ記録層の結晶構造との格子不整合の絶対値が $8\%$ 以下である材料の具体例としては、 $PbTe$ 、 $Bi_2Te_3$ 等が挙げられる。

結晶構造が菱面体格子系であって、且つ記録層の結晶構造との格子不整合の絶対値が $8\%$ 以下であって、且つテルル(Te)を含有しない材料の具体例としては、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)化合物、およびビスマス(Bi)化合物等が挙げられる。  
15 Sb化合物としては、Sb合金およびSbと他の金属または半金属との金属間化合物、Bi化合物としては、Bi合金およびBiと他の金属または半金属との金属間化合物が挙げられる。

20 本発明において、結晶化促進層の膜厚は $200 \text{ \AA}$ 以下であることが好ましい。この膜厚が $200 \text{ \AA}$ より厚いと記録消去特性が劣化する。より好ましい結晶化促進層の膜厚は $100 \text{ \AA}$ 以下である。また、結晶化促進層が薄すぎると、記録層の結晶化作用が不十分となる場合があるため、 $1 \text{ \AA}$ 以上とすることが好ましい。

25 本発明における結晶化促進層は、連続膜であってもよいし、記録層に島状で不連続に接する不連続膜であってもよいが、ビスマス(Bi)お

よび／またはビスマス (Bi) 化合物を含む材料により島状の不連続膜に形成されたものであることが特に好ましい。

記録層の基板側の面に接するように設けた結晶化促進層により記録層が結晶化されている光情報記録媒体は、初期化工程を不要とすることができるが、この結晶化促進層として、ビスマス (Bi) および／または  
5      ビスマス (Bi) 化合物を含む材料からなる連続膜を使用すると、初回記録時の CNR に比べてオーバーライトによる 2 回目以降の記録時の CNR (搬送波対雑音比) が若干低下する。

これに対して、結晶化促進層として、ビスマス (Bi) および／または  
10      はビスマス (Bi) 化合物を含む材料からなる島状の不連続膜を用いると、オーバーライトによる 2 回目以降の記録時の CNR は初回記録時の CNR から低下しないようになる。

島状の不連続膜は、例えば、スパッタリング法により膜厚が所定値以下となるように成膜することにより形成される。

15      結晶化促進層上に積層する記録層の結晶性が不十分な場合は、記録層の成膜を、成膜中の基板温度を 45℃以上基板の変形温度以下 (基板がポリカーボネート製である場合には 110℃以下) にして行うことが好ましい。これにより、記録層が安定的な結晶状態となる。

記録層成膜中の基板温度を高く保持する方法としては、①記録層の成  
20      膜直前に基板または下地である結晶化促進層を加熱することにより基板温度を予め高くしておく方法、②記録層の成膜開始後に基板または結晶化促進層を加熱し始め、成膜中加熱し続ける方法、③記録層の成膜終了直後に基板または成膜面を加熱する方法、④記録層の成膜前に行われた成膜により発生して基板に蓄積された熱を利用して、記録層の成膜をそ  
25      の直前の成膜終了直後に開始する方法がある。

加熱方法としては、基板の成膜面 (結晶化促進層の表面) に熱線を含

む光を照射する方法、基板ホルダー自体をヒータ等で加熱する方法、高周波誘導による加熱、フラッシュ露光による加熱、およびプラズマ処理による加熱等が挙げられる。

5 本発明の製造方法において、結晶化促進層の成膜は、成膜雰囲気中に窒素ガスを添加して行うことが好ましい。

本発明の製造方法において、基板と結晶化促進層との間となる位置に第1誘電体層を形成する工程および／または記録層の結晶化促進層とは反対側の面に第2誘電体層を形成する工程を有する場合は、第1誘電体層および／または第2誘電体層の成膜は、成膜雰囲気中に窒素ガスおよび／または酸素ガスを添加して行うことが好ましい。

10

本発明はまた、基板の一方の面に、ゲルマニウム（Ge）、アンチモン（Sb）、およびテルル（Te）を主成分とする材料からなる記録層を有する光情報記録媒体において、前記各製造方法により製造されたものであって、記録層が結晶状態で成膜されていて、記録層の基板側の面に接する結晶化促進層を有することを特徴とする光情報記録媒体を提供する。

15

本発明の光情報記録媒体において、記録層の主成分をなす各構成元素の存在比 $x$ 、 $y$ 、 $z$ （ $\text{Ge} : \text{Sb} : \text{Te} = x : y : z$ 、 $x + y + z = 1$ ）は、下記の（1）式～（3）式を同時に満たすものであることが好ましい。この範囲を図2の三角グラフに斜線で示す。

20

$$0.1 \leq x \leq 0.4 \quad \cdots (1)$$

$$0.08 \leq y \quad \cdots (2)$$

$$0.45 \leq z \leq 0.65 \quad \cdots (3)$$

ここで、 $x < 0.1$ の場合は、光情報記録媒体としての安定性の点で好ましくない。 $x > 0.4$ 、 $y < 0.08$ 、 $z < 0.45$ 、 $z > 0.65$ の場合は、記録層を結晶化させることが難しいため好ましくない。

25

記録層の主成分をなす各構成元素の存在比  $x, y, z$  ( $Ge : Sb : Te = x : y : z, x + y + z = 1$ ) のより好ましい範囲は、下記の (4) 式～(6) 式を同時に満たすものである。

$$0.15 \leq x \leq 0.3 \quad \dots (4)$$

5  $0.12 \leq y \quad \dots (5)$

$$0.5 \leq z \leq 0.6 \quad \dots (6)$$

記録層をなす材料としては、 $Ge, Te, Sb$ に加えて $Bi$ を含有する $Ge-Te-Sb-Bi$ 系合金を用いることが好ましい。また、 $Ge-Te-Sb$ 系合金または $Ge-Te-Sb-Bi$ 系合金に、例えば、

10 水素、窒素、酸素、炭素、 $Al, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Sn, In, Ag, Pd, Rh, Ru, Mo, Nb, Hf, Zr, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Pb$ 等を含有したものであってもよい。これらの元素は、記録層の成膜時にターゲットから、またはガス状で雰囲気ガス中に添加することによって含有させ

15 させることができる。

本発明の光情報記録媒体において、記録層の膜厚は、 $50 \text{ \AA}$ 以上 $1000 \text{ \AA}$ 以下であることが望ましい。 $50 \text{ \AA}$ 未満であると十分な記録感度を得ることができず、 $1000 \text{ \AA}$ を超えると記録感度及び分解能の点で問題が生じるため好ましくない。

20 本発明の光情報記録媒体は、結晶化促進層、記録層、誘電体層、および反射層が、基板上にこの順に形成された4層構造であることが好ましい。更に好ましくは、第1の誘電体層、結晶化促進層、記録層、第2の誘電体層、および反射層が、基板上にこの順に形成された5層構造とする。また、これ以外に更に必要な層を加えることも可能である。

25 第1および第2の誘電体層としては、耐熱性が高く融点が $1000^\circ\text{C}$ 以上の材料、例えば、 $SiO_2, ZnS$ と $SiO_2$ との混合物、 $Al_2$

- 5  $O_3$ 、 $AlN$ 、 $Si_3N_4$  等が用いられる。第1の誘電体層の膜厚については特に規定しないが、第2の誘電体層の膜厚は50 Å以上500 Å以下が好ましい。50 Å未満では十分な記録感度が得られなくなり、500 Åを超えると十分な繰り返し特性が得られなくなる。反射層の膜厚は300 Å以上が好ましい。

各層の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法が挙げられる。

なお、光情報記録媒体に結晶化促進層が存在していることを確認する方法について以下に述べる。

- 10 第1の方法は、光情報記録媒体の断面を透過型電子顕微鏡を用いて観察する方法である。電子線回折装置やエネルギー分散型X線分析装置を併用すれば、結晶化促進層をなす元素を特定することもできる。但し、この方法で結晶化促進層の存在を確認することは、結晶化促進層が島状である場合や、膜厚が非常に薄い場合には難しい。
- 15 第2の方法は、光情報記録媒体の基板上の積層膜をスパッタリング法でゆっくりと基板面と垂直な方向に掘りながら、二次イオン質量分析法(SIMS)やオージェ電子分光法(AES)により、各位置に存在する元素を分析する方法であって、結晶化促進層が島状である場合や、膜厚が非常に薄い場合に有効な方法である。
- 20 この方法によれば、記録層を、結晶化促進層が存在する界面に向けてゆっくりと掘りながら分析を行うと、結晶化促進層とその下の層(通常は誘電体層)との界面に近づくにつれて、結晶化促進層をなす元素の量が増えてゆき、界面に到達した後に急激に減少する。この現象を見出すことによって結晶化促進層の存在が分かる。
- 25 一例として、層構成が、基板/第1誘電体層/結晶化促進層/記録層/第2誘電体層/反射層/UV硬化樹脂層である光ディスクについて、

第2の方法で結晶化促進層の存在を確認する方法を示す。まず、UV硬化樹脂層の上に粘着テープを接着し、この粘着テープにより基板から積層膜を剥がす。この時、通常は第2誘電体層と記録層との間で剥離が生じるため、記録層と結晶化促進層が残っている基板を、二次イオン質量分析装置またはオージェ電子分光装置に入れて、記録層側からゆっくりと掘りながら元素分析を行う。

記録層がGeTeSbからなり、結晶化促進層がBiからなる島状の不連続膜である光ディスクの場合には、元素分析により、まずGe、Te、Sbの各元素の存在が確認され、掘り進んで行くとBiの存在が認められる。さらに進むとBiの量が増加するとともに、徐々にGe、Te、Sbの量が減少し、誘電体層に達するとGe、Te、Sb、Biの存在は認められなくなる。したがって、第2の方法によりこのような現象が見られた場合には、この光ディスクは、Biからなる島状の不連続膜を結晶化促進層として備えたものであると判断できる。

また、本発明のように記録層が成膜直後に結晶状態となっている光ディスクと、初期化工程によって記録層の結晶化が行われた光ディスクとは、容易に区別することができる。

すなわち、通常のレーザビーム照射法による初期化装置で記録層の結晶化が行われた光ディスクは、初期化装置の構成上、記録層のディスク最内周部と最外周部は初期化されずに非晶質状態になっている。そのため、ディスク最内周部および最外周部とこれらの間の部分とで反射率に差が生じており、この反射率の差は当業者であれば目視で分かる。これに対して、記録層が成膜直後に結晶状態となっていて、初期化工程が行われていない光ディスクは、記録層の全面が結晶化しているためにこのような反射率の差が生じない。

## 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施形態に相当する光情報記録媒体の層構造を示す断面図である。

5 図 2 は、記録層の主成分をなす Ge-Sb-Te の、各元素の存在比の好ましい範囲を示す三角グラフである。

図 3 は、第 2 実施形態の X 線回折用サンプル A～C について、X 線回折により得られた回折 X 線スペクトルを示すグラフである。

図 4 は、実施例 3-1 の結晶化促進層に相当する薄膜を示す写真である。

10 図 5 は、実施例 3-2 の結晶化促進層に相当する薄膜を示す写真である。

図 6 は、第 3 実施形態の X 線回折用サンプル A～G について、X 線回折により得られた回折 X 線スペクトルを示すグラフである。

## 15 発明を実施するための最良の形態

### 【第 1 実施形態】

以下のようにして、図 1 に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

20 先ず、基板 1 として、直径 120 mm、厚さ 0.6 mm で、中心穴を有し、幅 0.74  $\mu$ m の案内溝をトラックピッチ 1.4  $\mu$ m で螺旋状に有するポリカーボネート基板を用意した。

次に、この基板 1 に、ZnS と SiO<sub>2</sub> の混合物 (SiO<sub>2</sub> の含有率 30 モル%) からなる厚さ 2500 Å の第 1 誘電体層 2、表 1 に示す各材料および厚さからなる結晶化促進層 3、Ge-Te-Sb 合金からなる厚さ 200 Å の記録層 4、ZnS と SiO<sub>2</sub> の混合物 (SiO<sub>2</sub> の含有率 30 モル%) からなる厚さ 150 Å の第 2 誘電体層 5、Al-Ti

25

合金 (Ti の含有率 1.1 原子%) からなる厚さ 800 Å の反射層 6 をこの順に積層した。なお、比較例 1-1 では結晶化促進層 3 を形成しなかった。さらに、反射層 6 の上に UV 硬化樹脂層 7 を形成した。

5 第 1 誘電体層 2 と第 2 誘電体層 5 の成膜は、ZnS と SiO<sub>2</sub> の混合物 (SiO<sub>2</sub> の含有率 30 モル%) をターゲットとして用い、RF スパッタリング法により行った。スパッタリングの雰囲気ガスとしてはアルゴンガスをを用いた。

10 結晶化促進層 3 の成膜は、純度 99.9 原子% の各材料からなるターゲットを用い、DC スパッタリング法で行った。雰囲気ガスとしてはアルゴンガスをを用いた。

記録層 4 の成膜は、Ge-Te-Sb 合金からなるターゲットを使用し、DC スパッタリング法により行った。雰囲気ガスとしてはアルゴンガスをを用いた。蛍光 X 線による分析の結果、成膜後の記録層の組成は、Ge = 21 at%、Te = 24 at%、Sb = 55 at% であった。

15 反射層 6 の成膜は、Al-Ti 合金 (Ti の含有率 1.1 原子%) からなるターゲットを用いて、DC スパッタリング法で行った。雰囲気ガスとしてはアルゴンガスをを用いた。

20 UV 硬化樹脂層 7 の形成は、反射層 6 の上に UV 硬化樹脂をスピンコート法により塗布した後、紫外線を照射して硬化させることにより行った。

各実施例および比較例の結晶化促進層について、材料と厚さ、結晶構造、前記 (a) 式の B の値 (結晶の原子間隔)、および前記 (a) 式により算出した格子不整合の値を表 1 に示す。

25 なお、前記 (a) 式の A の値は 4.325 Å である。また、結晶構造が六方晶系の場合の B の値は、a 軸方向の原子間隔と c 軸方向の原子間隔のうち、上記 A との差が小さい方である。結晶構造が体心立方格子系

の場合のBの値は、 $\langle 100 \rangle$ 方向の原子間隔と $\langle 111 \rangle$ 方向の原子間隔のうち、上記Aとの差が小さい方である。結晶構造が単斜晶系の場合のBの値は、最近接原子間隔である。

5      このようにして得られた実施例1-1～1-4および比較例1-1～1-7の各光ディスクについて、先ず、初期化しないそのままの状態  
1      で反射率および記録特性（CNR（搬送波対雑音比）と消去比）を測定した。次に、初期化を行った後の反射率および記録特性（CNRと消去比）を測定した。

10      CNRと消去比の測定は、1回記録後とオーバーライトによる100回記録後に行った。反射率および記録特性の測定は、波長640nm、対物レンズのNA0.6のレーザを用いて行った。

15      初期化は、ディスクを線速5m/sで回転させ、波長820nmのレーザ光を同一箇所について10回以上走査することにより行った。使用したレーザ光のビームの断面形状は、長軸96 $\mu$ m、短軸1.5 $\mu$ mの楕円である。そのため、案内溝間の平坦な領域も案内溝と同じ状態に初期化されることになる。

20      反射率の測定は、初期化前も初期化後も同様に、ディスク上の案内溝のない平坦な部分で行った。また、初期化後の反射率の測定は、初期化工程で十分に結晶化されて、反射率が飽和していることを確認した後に  
2      行った。

3      C/N比の測定は、各ディスクを線速度6m/sで回転させながら、マーク長およびスペース長が0.61 $\mu$ mである単一信号を1回記録した後と、同じ信号を100回オーバーライトした後に行った。

25      消去比の測定は、マーク長およびスペース長が0.61 $\mu$ mである信号を1回記録または100回オーバーライトした上に、マーク長およびスペース長が2.85 $\mu$ mである信号を1回オーバーライトした後、マー

ク長およびスペース長が $0.61\mu\text{m}$ である信号の搬送波の低下量を測定することにより行った。

これらの結果を表2に併せて示す。

表2の結果から分かるように、実施例1-1～1-4は、結晶化促進層をなす材料の結晶構造が面心立方格子系であって、格子不整合の絶対値が8%以下であることから、初期化前で、C/N比が45dB以上、消去比が20dB以上、反射率が15%以上の良好な結果が得られている。また、反射率、C/N比、消去比のいずれについても初期化前後の差が小さくなっている。また、1回記録後と100回記録後でC/N比および消去比に大きな差は無い。したがって、初期化工程を不要とすることができる。

これに対して、比較例1-1～1-7は、初期化前の特性で、C/N比が45dB以上、消去比が20dB以上、反射率が15%以上の全てを満たす結果は得られず、初期化後に良好な特性となる。したがって、初期化工程を必要とすることができない。なお、比較例1-4および1-5の結晶化促進層をなす材料は、結晶構造は菱面体格子系であるが、Teを含有するため、このような結果になっている。

また、比較例1-4は、結晶化促進層の材料としてTeに加えSeを含む材料を使用している。Seは毒性の関係上、ターゲット作製時および成膜時の取り扱いに注意を要するため使用しないことが好ましい。したがって、比較例1-4の構成は、初期化工程を不要にできないばかりでなく、製造工程が煩雑になるという点からも好ましくない。

## 【第2実施形態】

### 【実施例2-1】

以下のようにして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

5  まず、レーザービームの案内溝を設けた直径90mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート基板1上に、ZnS-SiO<sub>2</sub>からなるターゲットを用い、RFスパッタリング法により約1400Åの第1の誘電体層2を形成した。次に、この第1の誘電体層2の上に、Sbからなるターゲットを用い、スパッタリング法により厚さ50ÅのSb膜を結晶化促進層3として形成した。

10  次に、この結晶化促進層3の上に、Ge-Te-Sb合金からなるターゲットを用い、Ge<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub>からなる膜厚200Åの記録層4を、この記録層4の上に、ZnS-SiO<sub>2</sub>からなるターゲットを用い200Åの第2の誘電体層5を、Al合金からなるターゲットを用い1500Åの反射層6を、順次スパッタリング法により形成した。この反射層6の上に、UV硬化樹脂をスピンコート法により塗布して硬化させることにより、UV硬化樹脂層7を積層した。

15  この相変化型光ディスクの記録層4は、各構成元素の存在比x, y, z (Ge:Sb:Te=x:y:z、x+y+z=1) がx=0.22、y=0.22、z=0.56であり、前記(1)式～(3)式を同時に満たすものである。

#### [比較例2-1]

20  結晶化促進層3を形成しなかった以外は実施例2-1と同様にして、相変化型光ディスクを作製した。

#### [実施例2-2]

  以下のようにして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

25  実施例2-1と同様の基板1上に、実施例2-1と同様にして約1400Åの第1の誘電体層2を形成し、この第1の誘電体層2の上に、結晶化促進層3として厚さ65ÅのSb膜を実施例2-1と同様にして積

層した。その後、この結晶化促進層 3 にハロゲンランプによる光照射（500wのパワーで5分間）を行うことによって、結晶化促進層 3 を更に結晶化させた。

次に、この結晶化促進層 3 の上に、Ge-Te-Sb 合金からなるターゲットを用い、Ge<sub>31</sub>Te<sub>57</sub>Sb<sub>12</sub> からなる膜厚 225 Å の記録層 4 を、スputタリング法により形成した。この記録層 4 の上に、実施例 2-1 と同様にして、ZnS-SiO<sub>2</sub> からなる厚さ 200 Å の第 2 の誘電体層 5、Al 合金からなる厚さ 1500 Å の反射層 6 を、順次スputタリング法により形成した。この反射層 6 の上に、実施例 2-1 と同様にして UV 硬化樹脂層 7 を積層した。

この相変化型光ディスクの記録層 4 は、各構成元素の存在比 x, y, z (Ge : Sb : Te = x : y : z, x + y + z = 1) が x = 0.31, y = 0.21, z = 0.57 であり、前記 (1) 式 ~ (3) 式を同時に満たすものである。

#### 15 [実施例 2-3]

以下のようにして、図 1 に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

実施例 2-1 と同様の基板 1 上に、実施例 2-1 と同様にして約 1400 Å の第 1 の誘電体層 2 を形成した。次に、この第 1 の誘電体層 2 の上に、Bi からなるターゲットを用い、スputタリング法により厚さ 50 Å の Bi 膜を結晶化促進層 3 として形成した。その後、この結晶化促進層 3 にハロゲンランプによる光照射（500wのパワーで5分間）を行うことによって、結晶化促進層 3 を更に結晶化させた。

次に、この結晶化促進層 3 の上に、Ge-Te-Sb 合金からなるターゲットを用い、Ge<sub>23</sub>Te<sub>54</sub>Sb<sub>23</sub> からなる膜厚 225 Å の記録層 4 を、スputタリング法により形成した。この記録層 4 の上に、実施例

2-1と同様にして、 $\text{ZnS-SiO}_2$  からなる厚さ200 Åの第2の誘電体層5、Al合金からなる厚さ1500 Åの反射層6を、順次スパッタ法により形成した。この反射層6の上に、実施例2-1と同様にしてUV硬化樹脂層7を積層した。

- 5      この相変化型光ディスクの記録層4は、各構成元素の存在比 $x$ 、 $y$ 、 $z$  ( $\text{Ge} : \text{Sb} : \text{Te} = x : y : z$ 、 $x + y + z = 1$ ) が $x = 0.23$ 、 $y = 0.23$ 、 $z = 0.54$ であり、前記(1)式～(3)式を同時に満たすものである。

[実施例2-4]

- 10      以下のようにして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

実施例2-1と同様の基板1上に、実施例2-1と同様にして約1400 Åの第1の誘電体層2を形成した。次に、この第1の誘電体層2の上に、Biからなるターゲットを用い、スパッタリング法により厚さ50 ÅのBi膜を結晶化促進層3として形成した。

- 15      次に、この結晶化促進層3の上に、 $\text{Ge-Te-Sb}$ 合金からなるターゲットを用い、 $\text{Ge}_{17}\text{Te}_{66}\text{Sb}_{28}$ からなる膜厚225 Åの記録層4を、スパッタリング法により形成した。この記録層4の上に、実施例2-1と同様にして、 $\text{ZnS-SiO}_2$  からなる厚さ200 Åの第2の誘電体層5、Al合金からなる厚さ1500 Åの反射層6を、順次スパッタ法により形成した。この反射層6の上に、実施例2-1と同様にしてUV硬化樹脂層7を積層した。

- 20      この相変化型光ディスクの記録層4は、各構成元素の存在比 $x$ 、 $y$ 、 $z$  ( $\text{Ge} : \text{Sb} : \text{Te} = x : y : z$ 、 $x + y + z = 1$ ) が、 $x = 0.17$ 、 $y = 0.28$ 、 $z = 0.55$ であり、前記(1)式～(3)式を同時に満たすものである。

## [実施例 2-5]

記録層 4 として膜厚  $225 \text{ \AA}$  の  $\text{Ge}_{37}\text{Te}_{54}\text{Sb}_9$  からなる膜を形成した以外は、全て実施例 2-4 と同様にして、図 1 に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

- 5      この相変化型光ディスクの記録層 4 は、各構成元素の存在比  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ( $\text{Ge} : \text{Sb} : \text{Te} = x : y : z$ ,  $x + y + z = 1$ ) が、 $x = 0.37$ ,  $y = 0.09$ ,  $z = 0.54$  であり、前記 (1) 式 ~ (3) 式を同時に満たすものである。

## [実施例 2-6]

- 10       $\text{ZnS-SiO}_2$  からなる第 1 の誘電体層 2 の厚さを、 $1200 \text{ \AA}$  とし、結晶化促進層 3 をなす  $\text{Sb}$  膜の厚さを  $100 \text{ \AA}$  とし、 $\text{Ge}_2\text{Te}_5\text{Sb}_2$  合金からなる記録層 4 の膜厚を  $250 \text{ \AA}$  とし、 $\text{ZnS-SiO}_2$  からなる第 2 の誘電体層 5 の厚さを  $150 \text{ \AA}$ 、 $\text{Al}$  合金からなる反射層 6 の厚さを  $500 \text{ \AA}$  としたこと以外は全て実施例 2-1 と同様にして、
- 15      図 1 に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

また、平滑なガラス基板上に、これと全く同じ構成の各層を設けることにより X 線回折用のサンプル A を作製した。

- また、平滑なガラス基板上に、結晶化促進層 3 をなす  $\text{Sb}$  膜の厚さを  $180 \text{ \AA}$  とし、記録層 4 と反射層 6 と UV 硬化樹脂層 7 を設けなかったこと以外は、前記と同様にして X 線回折用のサンプル B を作製した。
- 20

## [比較例 2-2]

結晶化促進層 3 を形成しなかった以外は実施例 2-6 と同様にして、相変化型光ディスクを作製した。

- また、平滑なガラス基板上に、これと全く同じ構成の各層を設けることにより X 線回折用のサンプル C を作製した。
- 25

## [実施例 2-7]

記録層 4 として膜厚 225 Å の  $\text{Ge}_{43}\text{Te}_{52}\text{Sb}_4$  からなる膜を形成した以外は、全て実施例 2-4 と同様にして、図 1 に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

この相変化型光ディスクの記録層 4 は、各構成元素の存在比  $x, y, z$  ( $\text{Ge} : \text{Sb} : \text{Te} = x : y : z, x + y + z = 1$ ) が  $x (= 43/99) = 0.43$ 、 $y (= 4/99) = 0.04$ 、 $z (= 52/99) = 0.53$  であり、 $x$  が前記 (1) 式の範囲より大きな値となり、 $y$  が前記 (2) 式の範囲より小さな値となっている。

[実施例 2-8]

10 記録層 4 として膜厚 225 Å の  $\text{Ge}_{25}\text{Te}_{40}\text{Sb}_{35}$  からなる膜を形成した以外は、全て実施例 2-4 と同様にして、図 1 に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

この相変化型光ディスクの記録層 4 は、各構成元素の存在比  $x, y, z$  ( $\text{Ge} : \text{Sb} : \text{Te} = x : y : z, x + y + z = 1$ ) が、 $x = 0.25$ 、 $y = 0.35$ 、 $z = 0.40$  であり、 $z$  が前記 (3) 式の範囲より小さな値となっている。

[実施例 2-9]

20 記録層 4 として膜厚 225 Å の  $\text{Ge}_{25}\text{Te}_{32}\text{Sb}_{43}$  からなる膜を形成した以外は、全て実施例 2-4 と同様にして、図 1 に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

この相変化型光ディスクの記録層 4 は、各構成元素の存在比  $x, y, z$  ( $\text{Ge} : \text{Sb} : \text{Te} = x : y : z, x + y + z = 1$ ) が、 $x = 0.25$ 、 $y = 0.43$ 、 $z = 0.32$  であり、 $z$  が前記 (3) 式の範囲より小さな値となっている。

25 [実施例 2-10]

記録層 4 として膜厚 225 Å の  $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{67}\text{Sb}_{13}$  からなる膜を形成

した以外は、全て実施例 2-4 と同様にして、図 1 に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

この相変化型光ディスクの記録層 4 は、各構成元素の存在比  $x$  ,  $y$  ,  $z$  ( $\text{Ge} : \text{Sb} : \text{Te} = x : y : z$ 、 $x + y + z = 1$ ) が、 $x = 0.20$ 、 $y = 0.13$ 、 $z = 0.67$  であり、 $z$  が前記 (3) 式の範囲より大きな値となっている。

[結晶化促進層の効果について]

このようにして得られた実施例 2-1 ~ 2-10、および比較例 2-1、2-2 の各光ディスクについて、先ず、初期化しないそのままの状態  
10 態で反射率および記録特性 (CNR (搬送波対雑音比) と消去比) を測定した。次に、初期化を行った後の反射率および記録特性 (CNR と消去比) を測定した。

初期化は、(株)シバソク製「M0 Disk Bulk Eraser LK101A」を用い、波長 680 nm のレーザ光照射により行った。

15 記録特性の測定は以下のようにして行った。先ず、波長 680 nm のレーザ光を、各サンプル毎に最適なピークパワーと最適なバイアスパワーの間で変調させた。この変調させたレーザ光を、1800 rpm で回転させた各光ディスクのサンプルに対して照射することにより、初回の記録を行って CNR を測定した。次に、初回の記録信号の上にこれとは異なる記録信号をオーバーライトし、初回の記録信号の消去比を測定した。  
20

ここで、実施例 2-1 ~ 2-3、実施例 2-8、2-9、および比較例 2-1 のサンプルは、初回の記録周波数を 1.08 MHz、2 回目の記録周波数を 3.89 MHz とした。また、実施例 2-4 ~ 2-7、2-10、および比較例 2-2 のサンプルは、初回の記録周波数を 3.89 MHz とし、2 回目の記録周波数を 1.08 MHz とした。  
25

これらの結果を表3に併せて示す。なお、実施例2-8～2-10のサンプルは、初回記録による初期化前の反射率が低すぎて、CNRおよび消去比の測定はできなかった。

5 表3の結果から分かるように、実施例2-1～2-6のサンプルは、結晶化促進層のない比較例2-1，2-2のサンプルと比較して、反射率、CNR、消去比のいずれについても初期化前後の差が小さくなっている。すなわち、実施例2-1～2-6のサンプルは、結晶化促進層により記録層の結晶化が行われており、記録特性にも優れていることが分かる。特に、記録層の成膜前に結晶化促進層の結晶化を行った実施例2-2および2-3については、反射率、CNR、消去比のいずれについても初期化前後の差がほとんどないため、初期化工程を不要にできることが分かる。また、実施例2-1～2-3のサンプルでは、CNR 53 B以上且つ消去比 25 dB以上という、実用上特に好ましい結果が得られた。

15 また、結晶化促進層として同じ50 ÅのBi層を備えてはいるが、記録層の組成が異なる実施例2-3～2-5と実施例2-7～2-10を比較すると、実施例2-7～2-10のサンプルは記録層の組成を示す存在比x，y，zが前記(1)式～(3)式を同時に満たすものではないため、記録層を結晶化させることが難しく、初期化前の反射率が非常に低くなっていることが分かる。

#### [X線回折の結果について]

前記のようにして作製したX線回折用サンプルA～CをX線回折装置にかけて、結晶化促進層および記録層の結晶の配向を調べた。(株)リガク製のX線回折装置を使用し、光源としてはCuK $\alpha$ 1を用いた。

25 なお、相変化型光ディスクの記録層(Ge-Sb-Te系)の結晶相における結晶構造はNaCl構造であるため、記録層の結晶構造はNa

C1構造であるとして指数づけを行った。また、結晶化促進層材料としてSbまたはBiを用いているため、結晶化促進層の結晶構造はRhombohedral構造として指数づけを行った。Rhombohedral構造の指数づけは、通常行われているように、六方晶格子系に変換して行った。

各サンプルA～Cについて得られた回折X線スペクトル（縦軸：回折強度（I）、横軸：回折角 $\theta$ の2倍値（ $2\theta$ ））を図3に示す。

なお、サンプルCは、そのままX線回折を行うと回折ピークが全く観察されず、記録層が非晶質状態であることが分かったため、このサンプルをオープンに入れて275℃で10分間加熱したものをサンプルCとして、再びX線回折を行って得られたスペクトルを図3に示した。

このチャートから、サンプルA（記録層の直下に結晶化促進層を有するサンプル）は、 $2\theta = 25.7$ 度である（111）のピーク、 $2\theta = 52.9$ 度である（222）のピーク、 $2\theta = 23.7$ 度付近の（003）のピークを有することが分かる。また、サンプルB（第1の誘電体層と結晶化促進層のみのサンプル）は、 $2\theta = 23.7$ 度である（003）のピーク、 $2\theta = 48.5$ 度である（006）のピークを有することが分かる。また、サンプルC（結晶化促進層がない以外はサンプルAと全く同じサンプル）は、 $2\theta = 29.7$ 度である（200）のピーク、 $2\theta = 42.7$ 度である（220）のピーク、 $2\theta = 52.9$ 度である（222）のピークを有することが分かる。

サンプルAのX線回折パターンにGeSbTe結晶の（111）のピークおよび（222）のピークが現れたことから、サンプルAの記録層は成膜後に結晶化していることが分かる。

サンプルBのチャートから結晶化促進層を構成するSbの配向が分かる。すなわち、粉末のSbは（012）および（104）のピーク強度

が強いが、第1の誘電体層の上に成膜されたSbは(003)面および(006)面に配向することが分かる。

また、サンプルAとCを比較すると、同じ組成で同じ厚さの記録層が形成されていても、結晶化促進層の有無によって結晶の配向が異なることが分かる。すなわち、ここでは、結晶化促進層の存在によって(200)および(220)のピークが消えている。

### 【第3実施形態】

#### [実施例3-1]

以下のようにして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

まず、レーザビームの案内溝を設けた直径90mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート基板1上に、ZnS-SiO<sub>2</sub>からなるターゲットを用い、RFスパッタリング法により約100nmの第1の誘電体層2を形成した。次に、この第1の誘電体層2の上に、Biからなるターゲットを用い、スパッタリング法により膜厚が約3nmとなるようにBi膜を成膜することにより、結晶化促進層3を形成した。

次に、この結晶化促進層3の上に、Ge-Te-Sb合金からなるターゲットを用い、Ge<sub>20.3</sub>Te<sub>56.7</sub>Sb<sub>23.0</sub>からなる膜厚20nmの記録層4を、この記録層4の上に、ZnS-SiO<sub>2</sub>からなるターゲットを用い12nmの第2の誘電体層5を、Al合金からなるターゲットを用い70nmの反射層6を、順次スパッタリング法により形成した。この反射層6の上に、UV硬化樹脂をスピンコート法により塗布して硬化させることにより、UV硬化樹脂層7を積層した。

このようにして得られた光ディスクについて、初期化しないそのままの状態以下のようにして記録特性を測定した。すなわち、まず、波長680nmのレーザ光をピークパワー12mWとバイアスパワー5mW

の間で変調させ、この変調させたレーザ光を、線速度  $6 \text{ m/s}$  で回転させた光ディスクのサンプルに対して照射することにより、初回の記録を行って CNR を測定した。記録周波数は  $5 \text{ MHz}$  であり、読みとりパワーは  $1 \text{ mW}$  とした。次に、同じ条件でオーバーライトを行い、2、3、  
5 4 回記録後の CNR を測定した。

初回記録後の CNR は  $49.7 \text{ dB}$  であり、2 回記録後は  $48.8 \text{ dB}$ 、3 回記録後は  $48.7 \text{ dB}$ 、4 回記録後は  $48.3 \text{ dB}$  であった。すなわち、2 回目で CNR が  $0.9 \text{ dB}$  低下した。

また、このサンプルの結晶化促進層 3 を積層した後（記録層 4 の積層  
10 前）の状態を、高分解能 SEM（UHR SEM、日立製作所製、HITACHI、S-5000）により、加速電圧  $15 \text{ kV}$  で観察した。その反射電子像を図 4 に写真で示す。

この写真から、結晶化促進層 3 は島状の不連続膜に形成されていることが分かる。結晶化促進層 3 をなす島状物は、長さが  $8 \sim 40 \text{ nm}$  のものがほとんどであり、最も大きな島状物の長さは  $70 \text{ nm}$  であった。また、島状物同士の間隔は最大で  $20 \text{ nm}$  であった。さらに、島状物の厚さを原子間力走査型顕微鏡（AFM: Topo Matrix TMX-2000）を用いてコンタクトモードにより測定したところ、平均厚さは  $2.04 \text{ nm}$  であった。

## 20 [実施例 3-2]

結晶化促進層 3 として膜厚が約  $1.5 \text{ nm}$  となるように Bi 膜を成膜したこと以外は実施例 3-1 と同様にして、図 1 に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

得られた光ディスクについて、初期化しないそのままの状態を実施例  
25 3-1 と同様にして記録特性を測定したところ、初回記録後の CNR は  $51.7 \text{ dB}$  であり、2 回記録後は  $52.1 \text{ dB}$ 、3 回記録後は  $51.$

8 dB、4回記録後は52.0 dBであった。すなわち、2回目以降にCNRの低下は発生しなかった。

また、このサンプルの結晶化促進層3を積層した後（記録層4の積層前）の状態を、実施例3-1と同様にして高分解能SEMにより観察した。その反射電子像を図5に写真で示す。

この写真から、結晶化促進層3は島状の不連続膜に形成されていることが分かる。結晶化促進層3をなす島状物は、長さが4~20 nmのものがほとんどであり、最も大きな島状物の長さは25 nmであった。また、島状物同士の間隔は最大で13 nmであった。さらに、島状物の厚さを実施例3-1と同様にして測定したところ、平均厚さは1.73 nmであった。

#### [実施例3-3]

結晶化促進層3として膜厚が約0.65 nmとなるようにBi膜を成膜したこと以外は実施例3-1と同様にして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

得られた光ディスクについて、初期化しないそのままの状態を実施例3-1と同様にして記録特性を測定したところ、初回記録後のCNRは50.8 dBであり、2回記録後は51.1 dB、3回記録後は51.3 dB、4回記録後は51.3 dBであった。すなわち、2回目以降にCNRの低下は発生しなかった。

#### [実施例3-4]

結晶化促進層3として膜厚が約0.3 nmとなるようにBi膜を成膜したこと以外は実施例3-1と同様にして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

得られた光ディスクについて、初期化しないそのままの状態を実施例3-1と同様にして記録特性を測定したところ、初回記録後のCNRは

54.0 dBであり、2回記録後は54.1 dB、3回記録後は53.9 dB、4回記録後は54.2 dBであった。すなわち、2回目以降にCNRの低下は発生しなかった。

また、このサンプルの結晶化促進層3を積層した後（記録層4の積層前）の状態を、実施例3-1と同様にして、高分解能SEMにより観察したが、島状物を確認することはできなかった。この装置の分解能は0.7 nmであるため、この結晶化促進層3をなす島状物の大きさは0.7 nm未満であると考えられる。さらに、島状物の厚さを実施例3-1と同様にして測定したところ、平均厚さは1.01 nmであった。

#### 10 [実施例3-5]

第1の誘電体層2の膜厚を115 nmとし、Biからなる結晶化促進層3の膜厚を1.5 nmとし、記録層4を膜厚22 nmの $\text{Ge}_{22.1}\text{Te}_{56.4}\text{Sb}_{21.5}$ 層とし、Al合金からなる反射層6の膜厚を50 nmとした以外は実施例3-1と同様にして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

得られた光ディスクについて、初期化しないそのままの状態で実施例3-1と同様にして記録特性を測定したところ、初回記録後のCNRは53.2 dBであり、2回記録後は53.3 dB、3回記録後は53.2 dB、4回記録後は53.2 dBであった。すなわち、2回目以降にCNRの低下は発生しなかった。

#### [実施例3-6]

結晶化促進層3として膜厚が約5.0 nmとなるようにBi膜を成膜したこと以外は実施例3-1と同様にして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

25 得られた光ディスクについて、初期化しないそのままの状態で実施例3-1と同様にして記録特性を測定したところ、初回記録後のCNRは

50.7 dBであり、2回記録後は47.5 dB、3回記録後は47.9 dB、4回記録後は47.2 dBであった。すなわち、2回目でCNRが3.2 dB低下した。

5 また、このサンプルの結晶化促進層3を積層した後（記録層4の積層前）の状態を、実施例3-1と同様にして高分解能SEMにより観察したところ、結晶化促進層3は連続膜に形成されていた。

[結晶化促進層の効果について]

10 実施例3-1～3-6の結果から、Biからなる結晶化促進層3が島状の不連続膜として形成されていると、その上に成膜された記録層が結晶化されるため初期化工程を不要とすることができるとともに、オーバーライトによる2回目以降の記録時のCNRが初回記録時のCNRから低下しないことが分かる。

15 また、Biからなる結晶化促進層3は、通常のスパッタリング法（スパッタリング条件が、例えば、スパッタリングガス：Ar、スパッタリング圧力：0.5 Pa、投入電力：DC10 Wの場合）で膜厚が3 nm以下となるように成膜することにより、島状の不連続膜として形成されることが分かる。

20 なお、結晶化促進層をなす島状物の長さが100 nm以下であると、パターニング等を行わない通常のスパッタリング法により、簡単に島状の不連続膜が得られる。また、結晶化促進層3をなす島状物は、島状物の長さが80 nm以下であって島状物同士の最大間隔が50 nm以下であることが好ましい。

[記録層および結晶化促進層の結晶構造について]

25 カバーガラスに、UV硬化樹脂層7を設けなかった以外は実施例3-5と同じ構成の各層を設けることにより、X線回折用のサンプルAを製作した。

結晶化促進層 3 を設けなかった以外は前記サンプル A と同じ構成の各層を設けることにより、X 線回折用のサンプル B を作製した。

記録層 4 の組成を  $\text{Ge}_{18.7}\text{Sb}_{26.9}\text{Te}_{54.4}$  とした以外は前記サンプル A と同じ構成の各層を設けることにより、X 線回折用のサンプル C を作製した。

記録層 4 の組成を  $\text{Ge}_{26.4}\text{Sb}_{17.6}\text{Te}_{56.0}$  とした以外は前記サンプル A と同じ構成の各層を設けることにより、X 線回折用のサンプル D を作製した。

記録層 4 の組成を  $\text{Ge}_{30.8}\text{Sb}_{12.9}\text{Te}_{56.3}$  とした以外は前記サンプル A と同じ構成の各層を設けることにより、X 線回折用のサンプル E を作製した。

記録層 4 の組成を  $\text{Ge}_{36.5}\text{Sb}_{9.3}\text{Te}_{54.2}$  とした以外は前記サンプル A と同じ構成の各層を設けることにより、X 線回折用のサンプル F を作製した。

記録層 4 の組成を  $\text{Ge}_{49.7}\text{Te}_{51.3}$  とした以外は、前記サンプル A と同じ構成の各層を設けることにより、X 線回折用のサンプル G を作製した。

サンプル A, C ~ F は、結晶化促進層 3 として Bi からなる島状の不連続膜が形成されているため、この結晶化促進層 3 により記録層 4 が結晶化されている。サンプル B は結晶化促進層 3 がいないため、その記録層 4 は結晶化されていない。そのため、サンプル B をオープンに入れて  $275^{\circ}\text{C}$  10 分間加熱することにより、記録層を結晶化させた。この加熱処理を行ったものを用いてサンプル B の X 線回折を行った。また、サンプル G は結晶化促進層 3 を有するが、その記録層 4 は成膜直後に結晶化されていなかった。

これらの各 X 線回折用サンプル A ~ G を X 線回折装置にかけて、結晶

化促進層および記録層の結晶の配向を調べた。(株)リガク製のX線回折装置を用い、光源としては $\text{Cu K}\alpha 1$ を用いた。なお、相変化型光ディスクの記録層( $\text{Ge-Sb-Te}$ 系)の結晶相における結晶構造は $\text{NaCl}$ 構造であるため、記録層の結晶構造は $\text{NaCl}$ 構造であるとして  
5 指数づけを行った。

各サンプルA~Gについて得られた回折X線スペクトル(縦軸:回折強度( $I$ )、横軸:回折角 $\theta$ の2倍値( $2\theta$ ))を図6に示す。

このチャートから分かるように、サンプルA~Fは $2\theta = 29.7$ 度である( $200$ )のピークを有するが、サンプルGにはこのピークがない。また、このピークの強度は、記録層の $\text{Ge}$ 含有率が大きくなって $\text{Sb}$ の含有率が小さくなるほど小さくなる傾向にある。  
10

また、サンプルBは、 $2\theta = 29.7$ 度である( $200$ )のピーク以外に、 $2\theta = 42.7$ 度である( $220$ )のピークおよび $2\theta = 52.9$ 度である( $222$ )のピークを有する。これは、サンプルBに結晶化促進層3がないことに起因すると考えられ、結晶化促進層3としてBi  
15 からなる島状の不連続膜を形成し、その上に $\text{Ge-Sb-Te}$ からなる記録層4を形成することにより、記録層4の結晶は( $200$ )面のみに強く配向しやすくなることが分かる。

#### 【第4実施形態】

20 [No.4-1]

以下のようにして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

まず、レーザービームの案内溝とアドレス信号用の凹凸を設けた直径90mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート基板1上に、 $\text{ZnS-SiO}_2$   
25 からなるターゲットを用いたRFスパッタリング法により、厚さ100nmの第1誘電体層2を形成した。次に、この第1誘電体層2の上

に、Biからなる結晶化促進層3を厚さ1.5nmで成膜した。

次いで、 $\text{Ge}_{23}\text{Te}_{54}\text{Sb}_{23}$ 合金からなる記録層4を厚さ23nmで成膜した。記録層4を積層する前の基板1の温度は35℃であり、成膜中に基板の温度は上昇しなかった。次に、 $\text{ZnS-SiO}_2$  からなる第2誘電体層5を厚さ20nmで、Al合金からなる反射層6を厚さ150nmで、順次スputタリング法により成膜した。さらに、その上にUV硬化樹脂をスピンコート法により塗布し、紫外線を照射して硬化させることによりUV硬化樹脂層7を形成した。

[Na 4-2]

10 結晶化促進層3の成膜後に、基板1に対してハロゲンランプによる光照射を行うことにより、基板を75℃まで加熱し、その直後に記録層4の成膜を行った。これにより、記録層4の成膜中の基板温度は45℃以上75℃以下に保持された。これ以外の点はすべてNa 4-1と同様にして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

15 [Na 4-3]

結晶化促進層3の成膜後に、加熱ヒータを用いて基板1を55℃まで加熱した。その直後に記録層4の成膜を行った。これにより、記録層4の成膜中の基板温度は45℃以上55℃以下に保持された。これ以外の点はすべてNa 4-1と同様にして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

20

[Na 4-4]

Na 4-1と同様にして結晶化促進層3の成膜まで行った直後に、 $\text{Ge}_{21}\text{Te}_{54}\text{Sb}_{25}$ 合金からなる記録層4を膜厚23nmで成膜した。結晶化促進層3の成膜直後の基板の温度は45℃であり、記録層4の成膜中の基板温度は45℃に保持された。これ以外の点はすべてNa 4-1と同様にして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

25

[Na 4 - 5]

- 結晶化促進層 3 の成膜後に、基板 1 に対してハロゲンランプによる光照射を行うことにより、基板 1 を 115℃まで加熱し、その直後に  $\text{Ge}_{23}\text{Te}_{53}\text{Sb}_{24}$  合金からなる記録層 4 の成膜を膜厚 23 nm で行った。
- 5 これ以外の点はすべて Na 4 - 1 と同様にして、図 1 に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

[記録層成膜時の基板加熱の効果について]

- このようにして得られた Na 4 - 1 ~ 4 - 5 の各光ディスクについて、初期化しない状態で、反射率および記録特性 (CNR と消去比) を測定
- 10 した。

反射率の測定は、波長 680 nm のレーザを用いて行った。また、反射率の測定は、各光ディスクとして得られた直後と、促進試験 (温度 80℃湿度 90% の恒温恒湿槽中に 300 時間保存) 後に行った。

- 記録特性の測定は以下のようにして行った。まず、波長 680 nm の
- 15 レーザ光を、各サンプル毎に最適なピークパワーと最適なバイアスパワーの間で変調させた。この変調させたレーザ光を、1800 rpm で回転させた各光ディスクのサンプルに対して照射することにより、初回の記録 (記録周波数 1.08 MHz) を行って CNR を測定した。

- 次に、初回の記録信号の上にこれとは異なる記録信号 (記録周波数 3
- 20 . 89 MHz) をオーバーライトし、初回の記録信号 (記録周波数 1.08 MHz) の消去比を測定した。

- これらの結果を表 4 に併せて示す。反射率の結果は、矢印の右側が促進試験後の値である。なお、Na 4 - 5 の光ディスクは、測定装置にかけたが、多くの箇所でアドレス信号の読み取り不良が生じ、使用に耐えな
- 25 かった。

表 4 の結果から分かるように、記録層の成膜を、成膜中の基板温度が

45℃以上110℃以下となるようにして行ったNa 4-2～4-4の光ディスクは、促進試験により反射率がほとんど変化しなかった。これに対して、記録層成膜中の基板温度が35℃であったNa 4-1の光ディスクは、記録層の結晶化が不十分であったため、促進試験により反射率の変化が見られた。また、Na 4-1に比べてNa 4-2～4-4の光ディスクは消去比が良好であった。

以上のことから分かるように、この実施形態の構成では、記録層成膜中の基板温度を45℃以上基板の変形温度以下として得られた光ディスクは、初期化工程を行わずに使用する場合に、記録層成膜中の基板温度を35℃として得られた光ディスクよりも安定した特性が得られる。しかしながら、基板温度を45℃未満にして記録層の成膜を行っても、記録層の結晶化が十分に行われて安定した特性が得られる場合も多い。

#### 【第5実施形態】

##### [Na 5-1]

以下のようにして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

まず、レーザビームの案内溝を設けた直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート基板1上に、ZnS-SiO<sub>2</sub>からなるターゲットを用い、RFスパッタリング法により約80nmの第1誘電体層2を形成した。次に、この第1誘電体層2の上に、Biからなるターゲットを用い、スパッタリング法により厚さ1.5nmのBi膜を結晶化促進層3として形成した。

次に、この結晶化促進層3の上に、Ge-Te-Sb合金からなるターゲットを用い、Ge<sub>23</sub>Te<sub>54</sub>Sb<sub>23</sub>からなる膜厚22nmの記録層4を、この記録層4の上に、ZnS-SiO<sub>2</sub>からなるターゲットを用い12nmの第2誘電体層5を、Al合金からなるターゲットを用い10

0 nmの反射層 6を、順次スputタリング法により形成した。この反射層 6の上に、UV硬化樹脂をスピコート法により塗布して硬化させることにより、UV硬化樹脂層 7を積層した。

- 5      なお、記録層 4の成膜中に、基板温度は 85℃に保持されていた。また、第 1誘電体層 2、結晶化促進層 3、記録層 4、第 2誘電体層 5、および反射層 6の成膜は、全てアルゴンガス雰囲気で行った。

[Na 5 - 2]

- 10      結晶化促進層 3の成膜を、アルゴンガスに 4体積%の窒素ガスを添加した雰囲気で行った以外はNa 5 - 1と同様にして、図 1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

[Na 5 - 3]

- 15      結晶化促進層 3の成膜を、アルゴンガスに 8体積%の窒素ガスを添加した雰囲気で行った以外はNa 5 - 1と同様にして、図 1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

- 15      [Na 5 - 4]

結晶化促進層 3の成膜を、アルゴンガスに 16体積%の窒素ガスを添加した雰囲気で行った以外はNa 5 - 1と同様にして、図 1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

[Na 5 - 5]

- 20      結晶化促進層 3の成膜を、アルゴンガスに 24体積%の窒素ガスを添加した雰囲気で行った以外はNa 5 - 1と同様にして、図 1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

[Na 5 - 6]

- 25      結晶化促進層 3の成膜を、アルゴンガスに 32体積%の窒素ガスを添加した雰囲気で行った以外はNa 5 - 1と同様にして、図 1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

[結晶化促進層への窒素添加の効果について]

得られたNa 5 - 1 ~ Na 5 - 6の各光ディスクについて、初期化しないそのまゝの状態では反射率および記録特性を測定した。まず、波長680 nmのレーザ光を、記録信号に応じて、ピークパワー11 mWとバイアス5  
5      スパワー5 mWの間で変調させた。この変調させたレーザ光を、線速度6 m/sで回転させた各光ディスクのサンプルに対して照射することにより、初回の記録を行った。この初回記録後に再生を行い、反射率とジッターを測定した。

次に、初回の記録と同一の記録信号をオーバーライトし、10回記録  
10      後、千回記録後、2万回記録後、3万回記録後、5万回記録後、10万回記録後にそれぞれ再生を行って、ジッターを測定した。これらの結果を表5に併せて示す。

表5の結果から分かるように、窒素ガスを含む雰囲気中で結晶化促進層が成膜されたNa 5 - 2 ~ Na 5 - 6の光ディスクは、窒素ガスを含まない  
15      雰囲気中で結晶化促進層が成膜されたNa 5 - 1の光ディスクと比較して、繰り返し回数が2万回以上と多くなった場合のジッター値が小さく抑えられている。すなわち、Na 5 - 2 ~ Na 5 - 6の光ディスクは、Na 5 - 1の光ディスクよりも繰り返し特性に優れている。

窒素ガスを含む雰囲気中で成膜された結晶化促進層は窒素を含むものとなり、この結晶化促進層に含まれる窒素により、繰り返し特性が向上すると考えられる。  
20

結晶化促進層に窒素を含有することにより繰り返し特性が向上する理由は、次のように推測することができる。すなわち、結晶化促進層中の窒素が記録・消去を繰り返すにつれて徐々に記録層に染み出して、結晶  
25      状態の記録層を微結晶化したり、結晶状態の記録層の粘度を上昇させたり、記録層の結晶化温度を上昇させたりすると予想される。特に、記録

層の微結晶化により界面に形成される窒化物が、記録層の物質移動（記録層をなす物質が溶融時に回転方向に流動する現象）によって記録層の厚さが部分的に薄くなることを抑制するのではないかと考えられる。

繰返し特性が向上する効果は結晶化促進層に含まれる窒素の量が多いほど大きくなるが、この窒素の量が多すぎると結晶化が不十分になって反射率の低下が見られる。ただし、Na 5-5 および Na 5-6 の反射率 15.5% および 15.2% は、使用可能なレベルであるため問題はない。また、成膜雰囲気中の窒素ガス含有率が高い Na 5-5 および Na 5-6 の光ディスクは、千回記録後のジッター値が他の光ディスクと比較して大きくなっているが、実用上問題ないとされている 15% 以下になっている。

なお、Joint MORIS (Magneto-Optical Recording International Symposium) / ISOM (International Symposium on Optical Memory) '97 Technical Digest p292 には、記録層に窒素を添加することにより繰返し特性が飛躍的に向上することが報告されている。

本発明は、光情報記録媒体に結晶化促進層を設けて記録層を成膜時に結晶化させることにより、初期化工程を不要とすることを目的としているが、このような結晶化促進層を有する光情報記録媒体の記録層に窒素を含有させると、記録層を成膜時に結晶化させることができない。

実際に、記録層 4 の成膜を、アルゴンガスに 4 体積% の窒素ガスを添加した雰囲気で行った以外は Na 5-1 と同様にして、図 1 に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した場合、得られた光ディスクの初期化前の反射率は 4.3% となり、結晶化されていなかった。

以上のように、結晶化促進層を有する光情報記録媒体においては、記

録層には窒素を添加することなく、結晶化促進層に窒素を含有させることによって、初期化工程を不要にしながら、繰り返し特性を向上させることができる。

【第6実施形態】

5 [Na 6 - 1]

第1誘電体層2の成膜を、アルゴンガスに0.1体積%の酸素ガスを添加した雰囲気で行った以外は第5実施形態のNa 5 - 4と同様にして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

[Na 6 - 2]

10 第1誘電体層2の成膜を、アルゴンガスに0.5体積%の窒素ガスを添加した雰囲気で行った以外は第5実施形態のNa 5 - 4と同様にして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

[Na 6 - 3]

15 第2誘電体層5の成膜を、アルゴンガスに0.1体積%の酸素ガスを添加した雰囲気で行った以外は第5実施形態のNa 5 - 4と同様にして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

[Na 6 - 4]

20 第2誘電体層5の成膜を、アルゴンガスに0.5体積%の窒素ガスを添加した雰囲気で行った以外は第5実施形態のNa 5 - 4と同様にして、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。

[誘電体層への酸素または窒素添加の効果について]

25 得られたNa 6 - 1 ~ Na 6 - 4の各光ディスクについて、初期化しないそのままの状態での反射率および記録特性を、第5実施形態と同様にして測定した。これらの結果を表6に併せて示す。なお、表6には、比較のために、第5実施形態のNa 5 - 4の結果も併記した。

表6の結果から分かるように、結晶化促進層3に窒素を含有している

だけでなく、第 1 誘電体層または第 2 誘電体層に酸素または窒素を含有している Na 6 - 1 ~ Na 6 - 4 の各光ディスクは、結晶化促進層 3 に窒素を含有しているだけの Na 5 - 4 の光ディスクと比較して、ジッター値が小さく抑えられている。

- 5 特に、繰り返し回数が非常に多い場合（例えば 10 万回記録後）に両者のジッター値の差が大きく、第 1 誘電体層または第 2 誘電体層に酸素または窒素を含有することにより、繰り返し特性がさらに向上することが分かる。

【表1】

	材料と厚さ	結晶構造	Bの値	格子不整合
実施例 1-1	PbTe 10Å	面心立方格子系 NaCl形	4.5637Å <110>方向	5.519%
実施例 1-2	PbTe 50Å	同上	同上	同上
実施例 1-3	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 10Å	面心立方格子系 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 形	4.2931Å <110>方向	-0.738%
実施例 1-4	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 50Å	同上	同上	同上
比較例 1-1	結晶化促進層無し	—	—	—
比較例 1-2	W 10Å	体心立方格子系 体心立方格子	3.1653Å <100>方向	-26.8%
比較例 1-3	Te 30Å	六方晶系 セレン形	4.4579Å a軸方向	3.07%
比較例 1-4	Sb <sub>2</sub> TeSe <sub>2</sub> 30Å	菱面体格子系	4.121Å	-4.717%
比較例 1-5	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 30Å	菱面体格子系	4.2463Å	-1.809%
比較例 1-6	Ag <sub>2</sub> Te 30Å	単斜晶系	4.48Å	3.58%
比較例 1-7	CrTe 30Å	六方晶系	3.98Å	-9.13%

【表2】

		反射率 (%)	CNR (dB) 1回/100回	消去比 (dB) 1回/100回
実施例 1-1	初期化前	18	50/51	22/24
	初期化後	20	52/52	23/24
実施例 1-2	初期化前	21	53/53	27/30
	初期化後	22	53/53	31/31
実施例 1-3	初期化前	18	49/50	28/30
	初期化後	21	52/52	30/30
実施例 1-4	初期化前	21	50/50	29/29
	初期化後	22	53/53	30/30
比較例 1-1	初期化前	5	36/49	7/29
	初期化後	20	53/53	30/30
比較例 1-2	初期化前	6	33/49	7/28
	初期化後	22	50/50	29/29
比較例 1-3	初期化前	9	33/50	8/30
	初期化後	21	51/52	30/30
比較例 1-4	初期化前	12	39/42	6/23
	初期化後	21	50/43	22/23
比較例 1-5	初期化前	9	50/51	20/20
	初期化後	18	50/51	21/20
比較例 1-6	初期化前	8	38/46	6/22
	初期化後	19	50/51	20/21
比較例 1-7	初期化前	7	32/42	9/18
	初期化後	18	48/47	18/17

【表3】

		反射率 (%)	CNR (dB)	消去比 (dB)
実施例 2-1	初期化前	1 9	5 3	3 2
	初期化後	2 2	5 4	3 4
比較例 2-1	初期化前	6	3 5	5
	初期化後	2 1	5 3	3 5
実施例 2-2	初期化前	2 0	5 3	2 7
	初期化後	2 1	5 4	2 7
実施例 2-3	初期化前	2 0	5 4	3 2
	初期化後	2 2	5 4	3 3
実施例 2-4	初期化前	2 2	4 9	2 5
	初期化後	2 3	5 3	2 7
実施例 2-5	初期化前	1 2	4 6	2 0
	初期化後	1 8	5 0	2 3
実施例 2-6	初期化前	1 7	5 2	2 5
	初期化後	1 8	5 6	2 7
比較例 2-2	初期化前	5	4 5	1 7
	初期化後	1 7	5 3	2 5
実施例 2-7	初期化前	6	4 0	1 2
	初期化後	1 7	4 7	1 7
実施例 2-8	初期化前	4	測定不可	測定不可
	初期化後	1 5	未測定	未測定
実施例 2-9	初期化前	4	測定不可	測定不可
	初期化後	1 3	未測定	未測定
実施例 2-10	初期化前	4	測定不可	測定不可
	初期化後	1 2	未測定	未測定

【表4】

	反射率 (%)	CNR (dB)	消去比 (dB)
No.4-1	12→18	52	29
No.4-2	19→20	53	32
No.4-3	20→21	53	33
No.4-4	20→21	54	32

【表5】

No.	成膜時のN <sub>2</sub> 添加率	反射率 (%)	ジッター (%)						
			1回記録後	10回記録後	千回記録後	2万回記録後	3万回記録後	5万回記録後	10万回記録後
5-1	無し	18.3	5.6	6.9	7.8	12.2	18.5	28.8	28.6
5-2	4vol%	18.7	5.7	7.2	7.8	11.1	14.5	23.2	28.1
5-3	8vol%	19.2	5.8	7.4	7.8	9.2	12.1	18.7	22.7
5-4	16vol%	18.6	6.3	7.5	8.3	8.8	11.1	11.9	16.9
5-5	24vol%	15.5	7.5	7.5	10.0	8.5	9.1	10.1	14.5
5-6	32vol%	15.2	7.5	7.7	10.6	8.9	9.3	10.2	13.2

【表6】

No.	誘電体層 成膜時のN <sub>2</sub> またはO <sub>2</sub> 添加率	反射率 (%)	ジッター (%)						
			初回 記録後	10回 記録後	千回 記録後	2万回 記録後	3万回 記録後	5万回 記録後	10万回 記録後
6-1	第1誘電体層 O <sub>2</sub> 0.1vol%	16.6	6.1	6.8	8.0	9.6	10.0	10.2	12.4
6-2	第1誘電体層 N <sub>2</sub> 0.5vol%	17.2	6.0	7.1	7.8	9.0	10.3	11.3	12.9
6-3	第2誘電体層 O <sub>2</sub> 0.1vol%	17.6	6.2	7.6	7.9	8.8	11.2	11.3	13.2
6-4	第1誘電体層 N <sub>2</sub> 0.5vol%	16.9	6.4	7.7	7.9	9.0	10.2	11.9	12.3
5-4	誘電体層には 添加無し	18.6	6.3	7.5	8.3	8.8	11.1	11.9	16.9

### 産業上の利用可能性

- 以上説明したように、本発明の製造方法により得られる光情報記録媒体は、所定の材料からなる結晶化促進層の存在により記録層が成膜直後に結晶状態となる。そのため、従来は必要であった初期化工程を不要に
- 5      することができる。その結果、光情報記録媒体の製造工程が簡略化されるため、コストが低減できる。

特に、結晶化促進層をビスマス（Bi）および／またはビスマス（Bi）化合物を含む材料からなる島状の不連続膜とすることにより、安定した記録特性を有する光情報記録媒体が得られる。

- 10      また、結晶化促進層に窒素を含有させることにより、初期化工程が不要であって、繰り返し特性にも優れた光情報記録媒体が得られる。

## 請 求 の 範 囲

1. 基板の一方の面に、ゲルマニウム (Ge)、アンチモン (Sb)、  
およびテルル (Te) を主成分とする材料からなる記録層を有する光情  
5 報記録媒体の製造方法において、

基板の一方の面に、結晶構造が面心立方格子系である材料からなる結  
晶化促進層を設けた後、この結晶化促進層の直上に記録層を成膜するこ  
とを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

2. 基板の一方の面に、ゲルマニウム (Ge)、アンチモン (Sb)、  
10 およびテルル (Te) を主成分とする材料からなる記録層を有する光情  
報記録媒体の製造方法において、

- 基板の一方の面に、結晶構造が菱面体格子系であって、且つテルル (Te) を含有しない材料からなる結晶化促進層を設けた後、この結晶化促進層の直上に記録層を成膜することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。  
15

3. 結晶化促進層の結晶構造と記録層の結晶構造との格子不整合の絶対値が8%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の光情報記録媒体の製造方法。

4. 基板の一方の面に、ゲルマニウム (Ge)、アンチモン (Sb)、  
20 およびテルル (Te) を主成分とする材料からなる記録層を有する光情  
報記録媒体の製造方法において、

- 基板の一方の面に、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi)、アンチモン (Sb) 化合物、およびビスマス (Bi) 化合物の少なくともいずれか一つを含む材料からなる結晶化促進層を設けた後、この結晶化促進層の直上に記録層を成膜することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。  
25

5. 基板の一方の面に、ゲルマニウム (Ge)、アンチモン (Sb)、およびテルル (Te) を主成分とする材料からなる記録層を有する光情報記録媒体の製造方法において、

5 基板の一方の面に、ビスマス (Bi) および／またはビスマス (Bi) 化合物を含む材料により島状の不連続膜に形成された結晶化促進層を設けた後、この結晶化促進層の直上に記録層を成膜することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

6. 記録層の成膜は、成膜中の基板温度を 45℃以上であって基板の変形温度以下にして行うことを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれか一つに記載の光情報記録媒体の製造方法。

7. ポリカーボネート製の基板を用い、記録層の成膜は、成膜中の基板温度を 45℃以上 110℃以下にして行うことを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれか一つに記載の光情報記録媒体の製造方法。

8. 結晶化促進層の成膜は、成膜雰囲気中に窒素ガスを添加して行うことを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 7 項のいずれか一つに記載の光情報記録媒体の製造方法。

9. 基板と結晶化促進層との間となる位置に第 1 誘電体層を形成する工程および／または記録層の結晶化促進層とは反対側の面に第 2 誘電体層を形成する工程を有する請求の範囲第 1 項～第 8 項のいずれか一つに記載の光情報記録媒体の製造方法において、

第 1 誘電体層および／または第 2 誘電体層の成膜は、成膜雰囲気中に窒素ガスおよび／または酸素ガスを添加して行うことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

10. 基板の一方の面に、ゲルマニウム (Ge)、アンチモン (Sb)、およびテルル (Te) を主成分とする材料からなる記録層を有する光情報記録媒体において、

請求の範囲第 1 項～第 9 項のいずれか一つに記載の光情報記録媒体の製造方法により製造されたものであり、記録層が結晶状態で成膜されていて、記録層の基板側の面に接する結晶化促進層を有することを特徴とする光情報記録媒体。

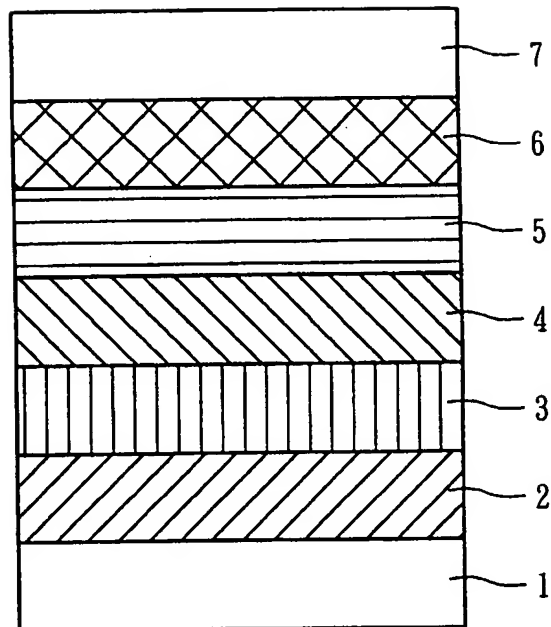
- 5     1 1. 記録層の主成分をなす各構成元素の存在比  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ( $Ge : Sb : Te = x : y : z$ ,  $x + y + z = 1$ ) は、下記の (1) 式～(3) 式を同時に満たすものであることを特徴とする請求の範囲第 10 項記載の光情報記録媒体。

$$0.1 \leq x \leq 0.4 \quad \cdots (1)$$

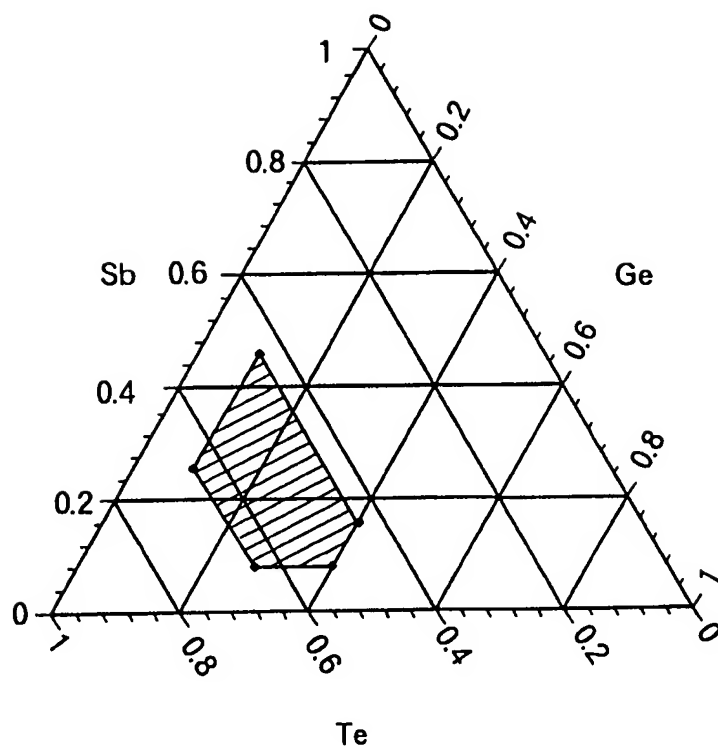
10      $0.08 \leq y \quad \cdots (2)$

$$0.45 \leq z \leq 0.65 \quad \cdots (3)$$

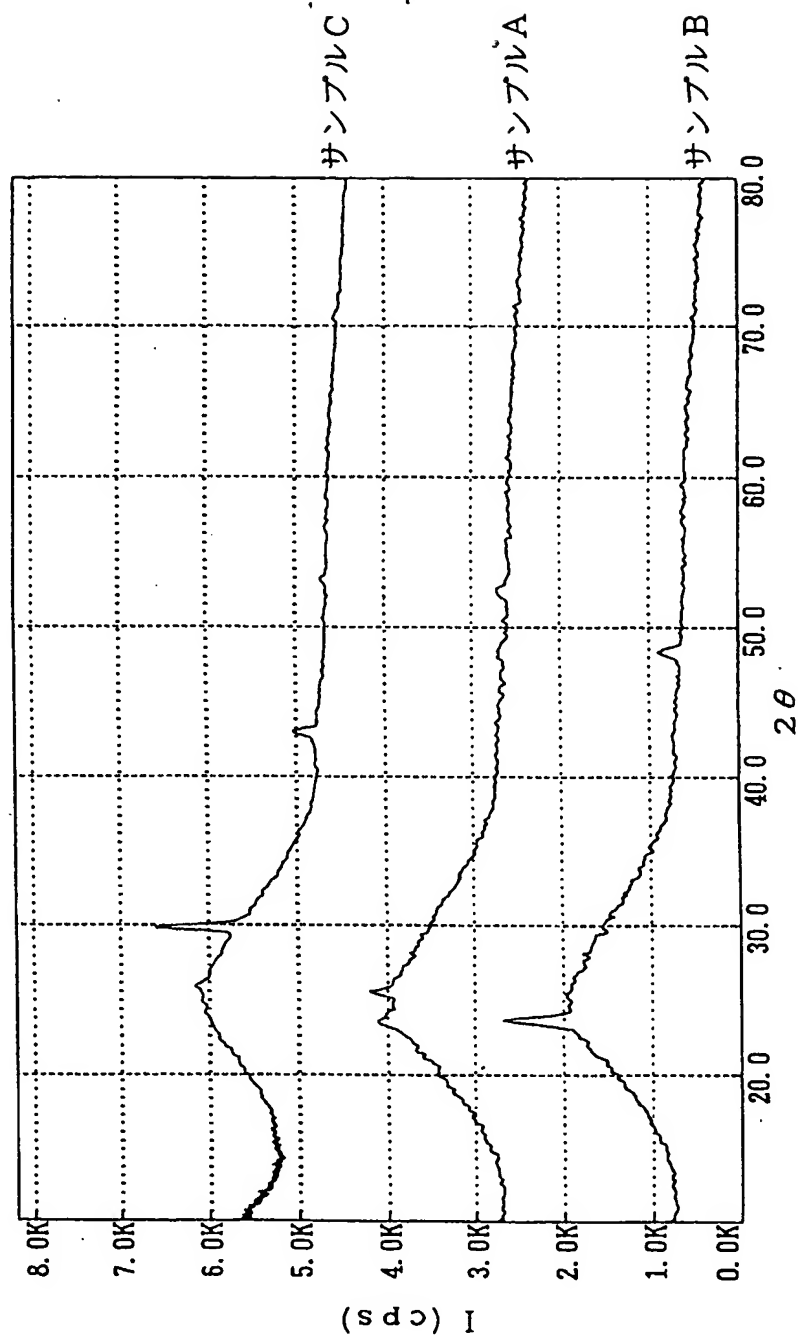
第1図



第 2 図

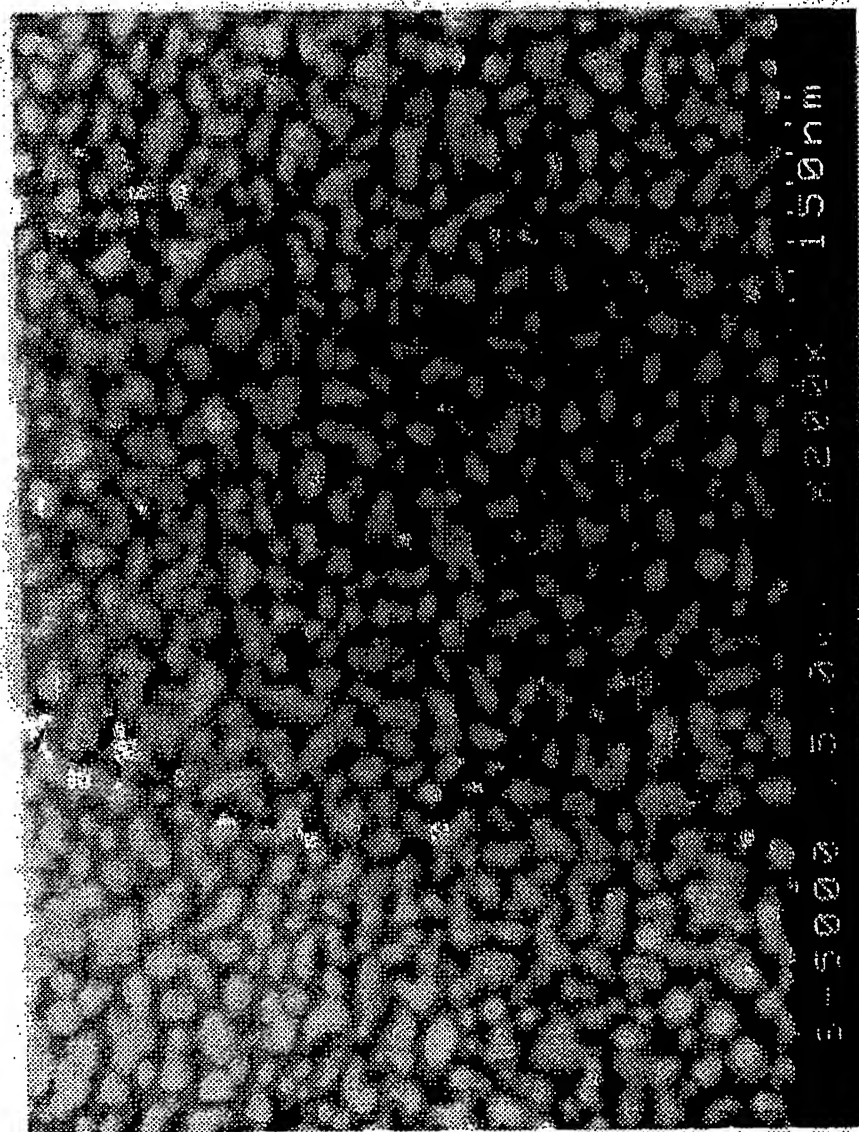


第3図



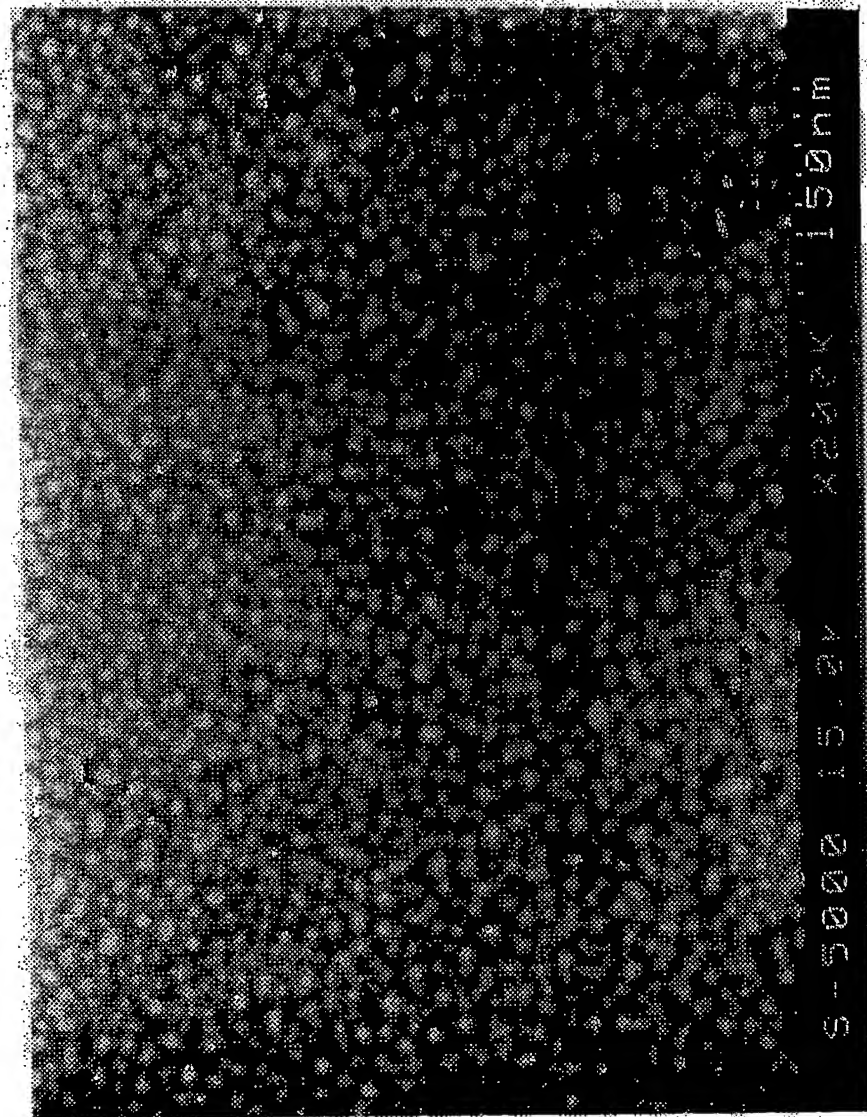
第4図

BEST AVAILABLE COPY

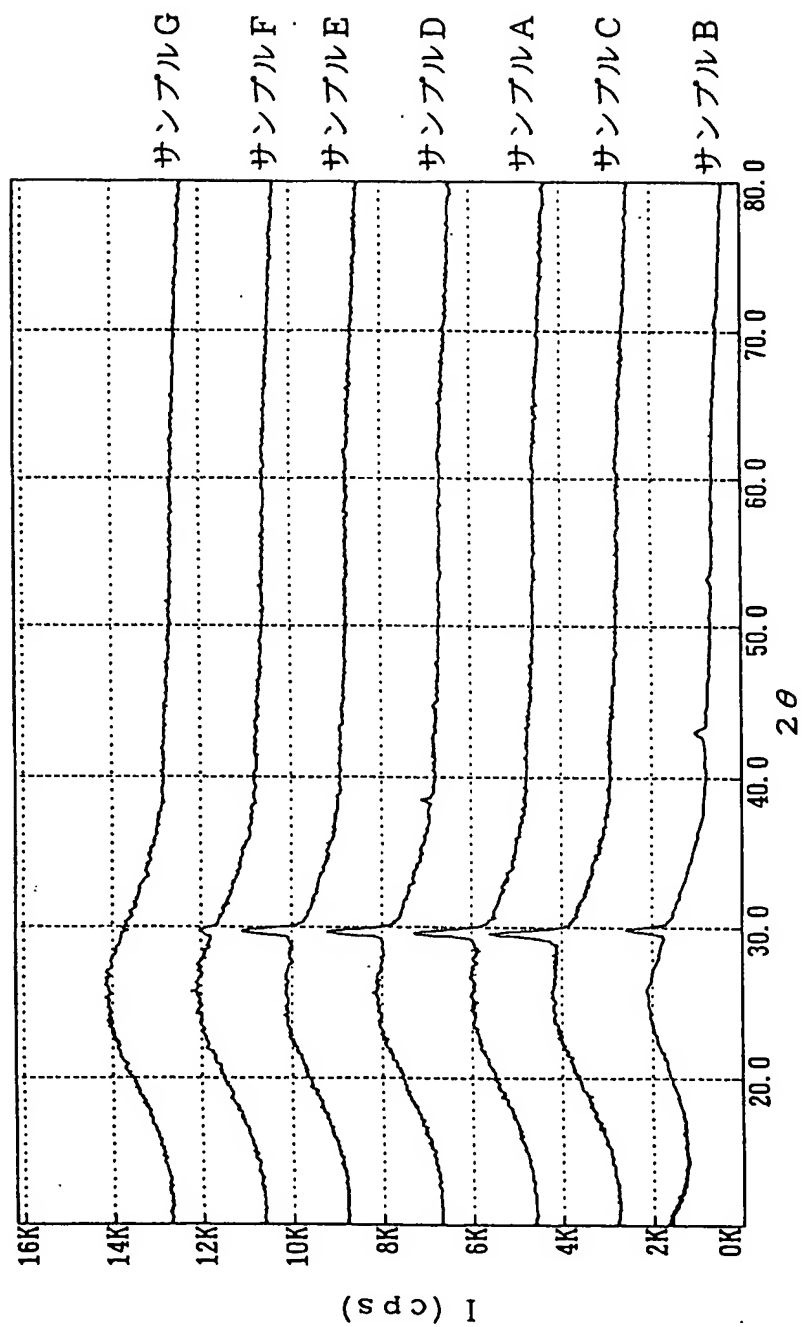


第5図

BEST AVAILABLE COPY



第6図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01715

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> G11B7/26, 531, G11B7/24, 516, G11B7/24, 533, B41M5/26, C23C14/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> G11B7/26, 531, G11B7/24, 516, G11B7/24, 533, B41M5/26, C23C14/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 9-161316, A (Mitsubishi Chemical Corp.), June 20, 1997 (20. 06. 97) (Family: none)	4
PA	JP, 9-161316, A (Mitsubishi Chemical Corp.), June 20, 1997 (20. 06. 97) (Family: none)	1-3, 5-10
A	JP, 8-221814, A (TDK Corp.), August 30, 1996 (30. 08. 96) (Family: none)	1-10
A	JP, 5-342629, A (Hitachi, Ltd.), December 24, 1993 (24. 12. 93) (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 6, 1998 (06. 07. 98)

Date of mailing of the international search report

July 21, 1998 (21. 07. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.cl6 G 1 1 B 7/26, 531, Int.cl6 G 1 1 B 7/24, 516

Int.cl6 G 1 1 B 7/24, 533, Int.cl6 B 4 1 M 5/26

Int.cl6 C 2 3 C 14/34

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.cl6 G 1 1 B 7/26, 531, Int.cl6 G 1 1 B 7/24, 516

Int.cl6 G 1 1 B 7/24, 533, Int.cl6 B 4 1 M 5/26

Int.cl6 C 2 3 C 14/34

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1998年

日本国公開実用新案公報 1971-1998年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

## 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 9-161316, A (三菱化学株式会社), 20. 6月. 1997 (20. 06. 97) (ファミリー無し)	4
PA	JP, 9-161316, A (三菱化学株式会社), 20. 6月. 1997 (20. 06. 97) (ファミリー無し)	1-3, 5- 10
A	JP, 8-221814, A (ティーディーケー株式会社), 3 0. 8月. 1996 (30. 08. 96) (ファミリー無し)	1-10
A	JP, 5-342629, A (株式会社日立製作所), 24. 12 月. 1993 (24. 12. 93) (ファミリー無し)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 07. 98

国際調査報告の発送日

21.07.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

北岡 浩

5D

8940

電話番号 03-3581-1101 内線 3553

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**